

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Karel Vacek

Primární elektronové pochody ve stříbrných halogenidech

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 4 (1959), No. 4, 423--429

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/137742>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1959

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

FYSIKA

PRIMÁRNÍ ELEKTRONOVÉ POCHODY VE STŘÍBRNÝCH HALOGENIDECH

ÚČINEK VIDITELNÉHO A IONISUJÍCÍHO ZÁŘENÍ

K. VACEK, *Fyzikální ústav Karlovy university*

I. Vznik latentního obrazu ve stříbrných halogenidech

Podle Gurneyovy-Mottovy teorie probíhá fotochemická tvorba stříbrných zárodků ve dvou pochodech: elektronovém a iontovém.

a) Elektronový pochod

Při absorpci světelného kvanta je odtržen od některého halogenového iontu krystalu elektron. Tento „fotoelektron“ se pohybuje volně krystalem, až je zachycen v nějaké „elektronové pasti“ s přebytečným pozitivním nábojem. Jako elektronové pasti fungují např. (Ag_n , Ag_n^{+m}) agregáty, dislokace (jogy — $+e(2)$), cizí ionty. Původně se usuzovalo o podílu elektronů na elementárním fotografickém procesu z fotovodivostních měření na velkých monokrystalech halogenidů stříbra. Metodou převzatou od Haynese a Shockleye [1] je nyní dána možnost přímo ukázat úlohu fotoelektronů pro fotografický elementární pochod: osvětlí se velký monokrystal nebo též zrno bromostříbrné emulze krátkodobými světelnými pulsy a současně se přiloží vysokonapětové stejnosměrné elektrické pulsy tak krátké, že sice fotoelektrony, ale ne již pomalejší stříbrné ionty, urazí v elektrickém poli měřitelné dráhy; potom se objeví hlavně v oboru krystalu, přilehlém anodě, stopy latentního či fotolytického stříbra. Nastavíme-li mezi světelnými a elektrickými pulsy různý fázový posun, není od určitého fázového rozdílu vydělování stříbra orientováno. Časový úsek tohoto fázového posunu odpovídá době života volných fotoelektronů v krystalu mezi absorpcí světla a zachycení v pasti, a příslušná dráha, kterou elektrony v monokrystalech urazí během této doby, udává jejich vynucenou pohyblivost.

Podle čistoty krystalů je tato pohyblivost asi $30-60 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, doba života fotoelektronů je řádově cca 10 mikrosekund ([2] J. H. Webb, F. A. Hamm, J. F. Hamilton a L. R. Brandy). Cizí příměsi, které dávají vznik elektronovým pastím, snižují dobu života ([3] Süptitz). Kvantový výtěžek elektronového procesu nezávisí na teplotě, což by bylo právě potvrzeno na modelu KBr pro velký teplotní rozsah ($20^\circ\text{K}-700^\circ\text{K}$) ([4] H. Pick).

b) Iontový pochod

Stříbrné halogenidy mají při pokojové teplotě prakticky frenkelovský typ poruch. Tepelnou energii je převedena malá část stříbrných iontů z normál-

ních mřížkových poloh do intersticiálních poloh až do určité rovnováhy. Při tom vznikají kationtové vakance. Intersticiální ionty stříbra a kationtové vakance jsou při pokojové teplotě pohyblivé. Chemickou sensibilací vznikají na krystalech stříbrných halogenidů prezárodky Ag, Au či také (Ag S — Ag), na nichž se adsorbují ionty stříbra. Ustává se tak adsorpční rovnováha mezi pohyblivými ionty stříbra v intersticiálních polohách v krystalu a ionty stříbra, které jsou na prezáródcích adsorbovány. Touto adsorpcí stříbrných iontů stávají se centra zárodků elektronovými pastmi. Zachytí-li se fotoelektron v takové pasti, poruší se uvažovaná adsorpční rovnováha. Tím se bude z krystalu adsorbovat nový iont stříbra a tím se centrum zárodku zvětší o jeden atom stříbra. Adsorpce stříbrných iontů se stane v statistickém středu na malých prezáródcích malou, a se vzrůstající velikostí zárodku poroste. Takováto adsorpce stříbrných iontů byla nedávno experimentálně potvrzena ([5] R. Matejec).

Oba zmíněné pochody (adsorpce stříbrných iontů na nejmenších, chemickou sensibilací vytvořených prezáródcích a zachycení osvětlením uvolněných fotoelektronů) probíhají nezávisle nebo i současně, a elektronové pasti vzrostou o tolik atomů stříbra, kolik zachytí fotoelektronů. Stříbrné prezáródky stanou se tak zárodky, jež lze osvětlením vyvolat.

Pro stabilitu zárodku je rozhodující volná energie zárodku F , která se dá pomocí základního zákona chemické termodynamiky $F = U - TS$ spočítat. U malých zárodků převažuje v této rovnici člen s entropií ($T \cdot S$), proto se rozpadnou. Od určité velikosti zárodku převažuje energetický člen (U), neboť zde již absolutní hodnota vnitřní energie zárodku podle předpokladů Stranckého a Kaiševa roste silněji než úměrně s velikostí zárodku; zárodky jsou proto proti rozpadu stabilisovány. Na porušených krystalových oblastech je vznik stříbrných zárodků usnadněn, tak že se zde shora uvedený iontový pochod snadněji děje. Aktivační energie tvorby zárodku je totiž v porušených oblastech malá, kromě toho jsou v těchto oblastech silně adsorbovány produkty sensibilisace ([6] J. W. Mitchell).

Takováto porušení oblasti krystalu byla J. W. Mitchellem nazvána centry citlivosti.

Poruchy krystalu uvnitř krystalu, trhliny, dislokace a „substrukturní rozhraní“, tj. oblasti dislokací, které rozdělují krystaly mosaikovitě na četné strukturní oblasti, mají pro fotochemickou tvorbu zárodků uvnitř krystalu velký význam. Podle toho substruktura, objevená Hedgesem a Mitchellem [7] před několika lety na velkých monokrystalech, jejíž význam pro fotochemické vlastnosti byl potvrzen v mnoha pozdějších pracech, byla zjištěna i na monokrystalech normální fotografické emulze. Elektrono-mikroskopické studie ([8] E. Klein) ukázaly, že vzdálenosti subkrystalů, které vytvářejí tuto substrukturu, jsou menší než 50 Å, tedy pravděpodobně se řádově rovnají několika mřížkovým konstantám. Pomocí vysoce citlivého otiskového zařízení s rozlišovací možností 50 Å nebyla nalezena žádná substruktura. Dřívější úvahy o realisaci substruktury konglomerací zrn při srážení nejsou opodstatněné. Pomocí leptu a předvyvolání může být povrchová substruktura účinně viditelnou. Přímý důkaz substruktury dávají práce R. H. Herze a G. V. Groundsella [9], použitím speciální jemné rtg analýsy. Pokusy při nízké teplotě jsou možné změny vyvolané Rtg paprsky vyloučeny. Pomocí přesné analýsy reflexních dvorců (Bragg-Winkel) dá se zjistit podle způsobu přípravy různý počet subelementů u běžných emulsních zrn.

Poměr vnitřního latentního obrazu k povrchovému je při rtg ozáření větší než při ozáření viditelným zářením, a dá se ovlivňovat i elektrickými či magnetickými poli, které působí během záření.

II. a) Elektronové pochody po osvětlení viditelným zářením

Je známo, že jen takové záření může fotochemicky působit, které je absorbováno pevnou látkou. Absorpce světelné energie vede buď k uvolnění valenčních elektronů, nebo k jejich excitaci. V případě, že jde o absorpci v základní mřížce, týká se to i děr. To znamená, že mohou nastat dva pochody:

1. přímá ionisace, za vzniku fotoelektronu a díry,
2. exciton (volný či lokalizovaný), jeho difuze a pozdější disociace či nezářivý přechod do základního stavu.

Vzniklé elektrony a díry jsou potom zachyceny na určitých poruchách, např.:

1. intersticiálními ionty, vakancemi, různými agregáty:
 - a) atomem bromu: $\text{Br} + e^- = \text{Br}^-$, rekombinace, fotonová bilance nulová;
 - b) iontem stříbra: $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$, fotonková bilance je aktivní;
 - c) komplexem vakancí: $\text{Br}^- \text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{F}^{\bullet} \text{centrum} + \text{Ag}^+$, fotonová bilance je aktivní;
 - d) $\text{Br} + \text{Ag}^+ \text{Br}^- \rightarrow \text{Br} [\text{Ag}^+ + \text{Br}^-]$; $\text{Br} + \text{želatina}$;
2. nečistotami;
3. dislokacemi — jogy, $+ e/2 + e^- \rightarrow - e/2, - e/2 + \text{Ag}^+ \text{Ag} + e/2$ atd.;
4. Fammovými hladinami.

II. b) Vliv ionisujícího záření na iontový krystal

Fotolysa, která nastává ve stříbrných halogenidech po osvětlení či ozáření ionisujícím zářením, se dá vysvětlit, jak bylo řečeno Gurneyovou-Mottovou teorií (dvoustadijní reakce). V případě, že fotolysa je vyvolána světelnými kvanty či paprsky γ , příslušné částice nemají dostatečný moment, aby způsobily relativní vychýlení atomů; toto vychýlení nastává jen tím, že ionty se stanou pohyblivými vlivem tepelných fluktuací. Tento pochod se silně zbrzdí ochlazením krystalu na nízké teploty. Na druhé straně, rychlé těžké částice, jako např. částice α , protony, neutrony a fragmenty štěpení, mají dostačující moment k tomu, aby vychýlily atomy přímo, čímž působí při každé teplotě. Proto u záření tohoto typu dá se očekávat přeuspořádání atomů v látce, které je normálně velmi stabilní a nemůže být ovlivněno částicemi s malým momentem.

Uvažujme množství atomů [10], které mohou být vychýleny z rovnovážných poloh. V souvislosti s tím je běžné charakterisovat pohybový stav každé těžké částice udáním energie, kterou by měl elektron, mající stejnou rychlost. Tento parametr, označený ε , se rovná

$$\varepsilon = \frac{m}{M} E_1, \quad (1)$$

E_1 je kinetická energie částice, m hmota elektronu, M hmota částice. Budeme hovořit o nabitých částicích s rychlostí 10^9 cm/sek či menší, jde tedy o nerelativistický obor.

Pohybující se nabitá částice, procházející látkou, ztrácí svou kinetickou energii dvěma způsoby:

předáním kinetické energie jádrům stacionárních atomů elastickými srážkami, při nichž pohybující se částice prochází silným coulombovským polem poblíže jádra atomu;

excitací a ionisací elektronů, které jsou přitaženy k atomům.

Uvažujme pohybující se částici jakožto komplex atomu, k němuž je přitažen určitý počet elektronů.

a) *Elastické srážky*

Kinetická energie ΔE , kterou původně stacionární jádro získá od pohybující se částice následkem elastické srážky, je

$$\Delta E = E \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \sin^2 \Theta / 2, \quad (2)$$

E je kinetická energie pohybující se částicemi, M_1 a M_2 hmoty pohybující se a stacionární částice, μ redukovaná hmota a Θ úhel, pod nímž je dopadající částice odchýlena v systému souřadnic, v němž je těžiště v klidu.

Při určité aproximaci rychlost ztráty energie je

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_s = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4 N_0}{M_2 v^2} \log E/E^*, \quad (3)$$

kde N_0 je hustota stacionárních atomů, M_2 jejich hmota a

$$E^* = 0,618(Z_1^{1/3} + Z_2^{1/3}) \cdot \frac{mM_1}{4\mu^2} E_R, \quad (4)$$

kde M je hmota pohybující se částice, m hmota elektronu a E_R Rydbergova konstanta (13,54 eV). E^* se řádově rovná 0,01 eV pro typické případy. Energie takto uvolněná vyvolá dva zjevy. Předně dá vznik vlnám v mřížce, které eventuálně zdegenerují na tepelný pohyb. Za druhé, vytrhne atomy z jejich normálních poloh za vzniku vakancí a intersticiálních iontů. Je jasné, že druhý z těchto dvou procesů může nastat jen tehdy, jestliže stacionární atom dostane určité minimum energie E_a , které je řádově stejné, ale celkově větší než energie potřebná k adiabatickému převedení atomu z normální do intersticiální polohy. Dá se očekávat, že E_a se bude řádově rovnat 25 eV pro každý atom, který je vázán na svou polohu asi 10 eV, jak tomu je u těsně vázaných kovů, solí a valenčních krystalů. Pro jednoduchost předpokládáme, že každý atom, který dostane energii větší než E_a , je vždy převeden do intersticiální polohy. V tomto případě rychlost, s níž se energie spotřebuje na vznik takovýchto poruch je

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4 N_0}{M_2 v^2} \log \left(\frac{E}{E_a} \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \right). \quad (5)$$

Zbývající část ze vztahu (3) se spotřebuje na vznik vibračních vln. Průměrná kinetická energie, předaná původně stacionárnímu atomu, když celková energie převyšuje E_a , je

$$\bar{E} = E_a \log \left(\frac{E}{E_a} \cdot \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \right). \quad (6)$$

b) *Excitace a ionisace elektronů*

Uvažujme nejprve případ, kdy ε je větší než vazbová energie elektronů v látce, a při němž pohybující se částice může být aproximována bodovým

nábojem. Potom se dá použít Bornovy aproximace. Výraz pro rychlost předané energie má potom tvar

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{mv^2} N_0 Z_2 \log \frac{\varepsilon}{B}, \quad (7)$$

kde Z_1 je náboj pohybující se částice, Z_2 počet elektronů v stacionárním atomu a B energetický parametr, který se řádově rovná velikosti geometrickému průměru ionizačních potenciálů různých elektronů v atomu. Tento výraz je správný jen pro případ, že $\varepsilon \gg B$. To znamená, že ztráta energie na příslušných elektronech dosáhne maxima, když ε je řádově rovno excitační energii elektronů ve slupce, a potom klesá k nule, jak se ε blíží nule. Elementární rozbor ukazuje, že tento pokles nastane zejména, když pohybující se částice je těžká, tak že má dostačující energii excitovat valenční elektrony zvláště tehdy, když ε je mnohem menší než excitační energie. Dále je zřejmé, že pohybující se elektron nemůže excitovat vázané elektrony, i když jeho hodnota ε klesne pod hodnotu excitační energie, protože ε se rovná jeho kinetické energii.

V dalším bude dostačující předpokládat, že pohybující se částice je schopna excitovat danou skupinu vázaných elektronů, když veličina klesne na hodnotu rovnou $E_e/8$, kde E_e je excitační energie skupiny elektronů. Tento předpoklad můžeme přijmout proto, jelikož uvažujeme excitaci valenčních elektronů v izolátoru, v kterémžto případě za E_e se považuje energie odpovídající prvnímu absorpčnímu pádu krystalu. Je jasné, že nejnižší excitační energie celého agregátu stacionárních atomů systému je spojena s valenčními elektrony, protože tyto jsou nejméně vázány. Jakmile ε klesne pod nejnižší přípustnou hodnotu $E_e/8$, pohybující se částice je schopna předávat svou energii následkem elastických srážek.

Celkem můžeme říci:

1. Podle toho, je-li energetický parametr ε pohybující se částice velký ve srovnání s excitační energií valenčních elektronů, pohybující se částice předá převážnou část své energie na excitaci elektronů, příslušná část je vyjádřena vztahem (7).

2. Excitace elektronu klesá, když ε se stane dostatečně malé a převládou elastické srážky. Dá se předpokládat, že excitace elektronů rychle přestane, když ε klesne na určitou hodnotu ε_t . Tato hodnota se rovná v případě izolátoru $E_e/8$, kde E_e je první excitační energie krystalu.]

Je-li počáteční hodnota ε částice větší než ε_t , dá se energie předaná na elastické srážky vyjádřit vztahem

$$E_e = \frac{M_1}{m} \left(\varepsilon_t + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_t)}{R} \right), \quad (8)$$

kde R je poměr energie, předané na excitaci elektronu, k energii připadající na elastické srážky (je-li ε velké). Druhý člen pravé strany (8) stane se srovnatelným s prvním tehdy, je-li ε řádově 1000krát větší než ε_t . Tak, je-li $\varepsilon_t = 1$ eV, bude druhý člen srovnatelný jen tehdy, jestliže bude $\varepsilon \sim 1000$ eV, což odpovídá částici α s energií 8 MeV, nebo protonu s energií asi 2 MeV.

Vztah (8) přejde v

$$E_e = \frac{M_1}{m} \varepsilon \quad (9)$$

při $\varepsilon < \varepsilon_t$.

c) Vychýlení atomů

Jednoduchý rozbor ukazuje, že celkový počet atomů n , sekundárně vychýlených se přibližně rovná

$$n_s = \sqrt{E/E_a}. \quad (10)$$

Tím celkový počet vychýlených atomů je

$$N = \frac{R_a E_c}{E} n_s = \frac{R_a E_c}{\sqrt{E E_a}}. \quad (11)$$

Dá se tudíž říci, že jeden vychýlený atom vznikne pro každou energetickou jednotku

$$\frac{\sqrt{E E_a}}{R_a}, \quad (12)$$

předanou elastickou srážkou. Je-li R_a řádově rovno 0,5 a E se pohybuje mezi 3—15násobkem E_a , vyplývá pro energetickou jednotku hodnota mezi $3E_a$ až $8E_a$, či mezi 75—200 eV (když $E_a = 25$ eV).

d) Fragментy štěpení

Látka, která obsahuje štěpitelný materiál, stává se zdrojem relativně vysokého předání energie, je-li ozářena neutrony, protože např. pár fragmentů štěpení obsahuje asi 160 MeV kinetické energie (kovový uran).

II. c) Vlivy elektronů, záření γ , protonů, částic α , neutronů

Vliv elektronů

Účinek elektronů (0,25—1,1 MeV) na krystaly alkalických halogenidů studoval Varley [11]. Dopadající svazek elektronů vyvolal v krystalech intenzivní zbarvení, jehož délku Varley proměřoval a graficky vynášel v závislosti na energii dopadajícího záření. V proměřovaném oboru energií byla tato závislost lineární. Na základě těchto pokusů vypracoval autor některé nové modely barevných center. Ve svých úvahách vycházel z představy několikanásobné ionisace aniontu, čímž tento iont získá na určitý okamžik kladný náboj. Velikost předané energie krystalu, která se spotřebuje na tvorbu barevného centra (F) vyjádřil vztahem

$$\varepsilon_0 = \frac{4m}{M} E_0, \quad (13)$$

kde ε_0 je předaná energie, E_0 energie dopadajícího elektronu.

Vliv záření γ

Účinek záření γ se může projevit jak ionisací příslušných iontů, tak i vychýlením atomů následkem násobné ionisace aniontu. Tím vznikají, jak známo, pozitivně nabitě halogenové ionty, které jsou vypuzeny do intersticiálních poloh, nebo samy svým nábojem převedou pozitivně nabitě ionty kovu do těchto poloh.

Vliv protonů, částic α

Na základě teorie o pochodech, vyvolaných ozářeními, se dá očekávat [12], že protony atakují krystal primárně energií vynaloženou na ionisaci a na excitaci elektronů. Je zřejmé, že v případě protonů s energií 400 MeV je třeba počítat s tím, že budou mít velkou pravděpodobnost vyvolávat nukleární transformace. Jednoduchý výpočet, založený na předpokladu, že účinný průřez každé transformace je $\pi r_0^2 A^{2/3}$, kde r_0 je poloměr nukleonu, A atomová váha, vede k závěru, že při těchto energiích může nastat jedna „explose“ atomu na 100 \AA dráhy. Je jasné, že v okolí dráhy částice bude docházet i k velkým teplotním změnám, čímž se rovněž budou silně měnit i mechanické vlastnosti krystalu.

Vliv neutronů

Při průchodu neutronů látkou dochází k srážkám s atomy a tím k jejich vychýlení. Energie předaná stacionárním atomům je dána jakožto funkce úhlu vztahem (2). V tomto případě M_1 je hmota neutronu, M_2 hmota stacionárního atomu. Průměrná předaná energie atomu je

$$\overline{\Delta E} = E \frac{4\mu^2}{M_1 M_2}, \quad (14)$$

je-li účinný průřez srážky isotropní.

Uvažujme 2 MeV neutrony, potom předaná energie se bude rovnat:

Atom	$\overline{\Delta E}$ (keV)	ϵ (eV)
H	1000	540
C	280	12,7
Ge	55	0,41

Literatura:

- [1] Haynes J. R., Shockley W., Phys. Rev. 82 (1951), 935.
- [2] Webb J. H., Hamm F. A., Hamilton J. F. a Brady L. R., Phot. wiss. Konf., Köln 1926, Résumés 6.
- [3] Süptitz P., Naturwissenschaften 44 (1957), 24, 629.
- [4] Pick H., Phot. wiss. Konf., Köln 1926, Résumés, 2.
- [5] Matejec R., Naturwissenschaften 45 (1956), 538.
- [6] Mitchell J. W., Sonderheft der Phot. Koresp., 1957.
- [7] Hedges M., Mitchell J. W., Phil. Mag. 223 (1954), 657.
- [8] Klein E.: Phot. wiss. Konf., Köln 1956, Résumés, 9.
- [9] Herz R. H., Groundsell G. V., Phot. wiss. Konf., Köln 1956. Résumés, 9.
- [10] Seitz F., Discuss. Farad. Soc. 5 (1949), 271.
- [11] Varley H. O., J. Nuclear En. 1 (1954), 2, 130.
- [12] Smoluchowski R., Conf. Def. Sol., Bristol, 252.